

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-072991

(43)Date of publication of application : 07.03.2000

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

(21)Application number : 10-246040

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 31.08.1998

(72)Inventor : MIYABAYASHI TOSHIYUKI

## (54) INK COMPOSITION AND INK JET RECORDING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ink compsn. which can improve scratch resistance, water resistance, and setting density of print images by incorporating a pigment, water, a water-soluble org. solvent, and fine polymer particles comprising at least two polymers different in refractive index and capable of forming a film into the same.

SOLUTION: At least two vinyl monomers different in refractive index so that the difference in refractive index between a polymer which forms cores and a polymer which forms shells is 0.01-0.5 are subjected to multistage emulsion polymn. to give fine polymer particles comprising at least two polymers different in refractive index, capable of forming a film, and having particle sizes of 1-200  $\mu\text{m}$ . 0.5-25 wt.%, esp. 2-15 wt.%, pigment having a particle size of 10  $\mu\text{m}$  or lower, 10-40 wt.%, esp. 10-20 wt.%, water-soluble org. solvent boiling at 180° C or higher, 1-10 wt.%, esp. 1-5 wt.%, fine polymer particles, water, and optionally a glycol ether and at least one surfactant selected from among anionic, nonionic, and amphoteric surfactants are compounded.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-72991

(P2000-72991A)

(43) 公開日 平成12年3月7日(2000.3.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-246040

(22) 出願日 平成10年8月31日(1998.8.31)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 宮林 利行

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100093388

弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物およびインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 印刷画像の印刷濃度向上を実現できるインク組成物の提供。

【解決手段】 顔料と、水と、水溶性有機溶媒、屈折率の異なる2種以上のポリマーから構成される多層構造の皮膜形成能を有するポリマー微粒子を添加することによって、かかるインク組成物を用いて得られる画像は印刷濃度の向上を実現することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 顔料と、水と、水溶性有機溶媒、ポリマー微粒子とを少なくとも含んでなるインク組成物であって、該ポリマー微粒子が、屈折率の異なる 2 種以上のポリマーから構成される多層構造からなり、かつ皮膜形成能を有するものであることを特徴とするインク組成物。

【請求項 2】 前記ポリマー微粒子において、多層構造を形成するポリマーの屈折率差の最大値が 0.01～0.5 の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載のインク組成物。

【請求項 3】 前記ポリマー微粒子が、屈折率の異なる 2 種以上のポリマーから構成されるミクロドメイン構造からなり、かつ皮膜形成能を有するものであることを特徴とする請求項 1 記載のインク組成物。

【請求項 4】 前記ポリマー微粒子が、コア層を形成するポリマーとシェル層を形成するポリマーの屈折率が異なる 2 層以上のコア・シェル構造からなり、かつ皮膜形成能を有するものであることを特徴とする請求項 1 記載のインク組成物。

【請求項 5】 前記ポリマー微粒子が、屈折率の異なる 2 種以上のポリマー鎖が互いにもつれ合って構成される相互貫通網目構造からなり、かつ皮膜形成能を有するものであることを特徴とする請求項 1 記載のインク組成物。

【請求項 6】 前記ポリマー微粒子が、カルボキシル基またはスルホン酸基、アミド基、アミノ基、水酸基のいずれかの官能基を有するものである、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 7】 前記ポリマー微粒子の粒径が 1～200 nm の範囲である、請求項 1～6 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 8】 前記ポリマー微粒子が 30℃以下のガラス転移点を有するものである、請求項 1～7 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 9】 前記ポリマー微粒子が、水を分散媒とする水性ポリマーエマルジョンの分散粒子であって、インク組成物中に分散されてなる、請求項 1～8 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 10】 前記水性ポリマーエマルジョンが 30℃以下の最低成膜温度を有するものである、請求項 9 に記載のインク組成物。

【請求項 11】 水溶性有機溶媒が、180℃以上の沸点を有するものである、請求項 1～10 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 12】 顔料がカーボンブラックである、請求項 1～11 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 13】 顔料が表面処理カーボンブラックである、請求項 1～11 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 14】 請求項 1 のインク組成物において、グ

リコールエーテルが含まれてなる、インク組成物。

【請求項 15】 請求項 1 のインク組成物において、グリコールエーテルと界面活性剤が含まれてなる、インク組成物。

【請求項 16】 前記グリコールエーテルが、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、モノプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノペンチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノペンチルエーテル、トリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチレングリコールモノペンチルエーテル、プロピレングリコールモノエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールジエチレングリコールモノペンチルエーテル、プロピレングリコールジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノプロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノプロピレングリコールモノペンチルエーテル、エチレングリコールモノプロピレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールジプロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジプロピレングリコールモノペンチルエーテル、エチレングリコールジプロピレングリコールモノヘキシルエーテルからなる群から 1 種以上選択されるものである、請求項 14 乃至 15 に記載のインク組成物。

【請求項 17】 前記界面活性剤がアニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、両性界面活性剤からなる群から 1 種以上選択されるものである、請求項 15 に記載のインク組成物。

【請求項 18】 インクジェット記録方法に用いられる、請求項 1～17 に記載のインク組成物。

【請求項 19】 記録液の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、記録液として請求項 1～18 のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、インクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】<発明の分野>本発明はインクジェット記録方法に好ましく用いられるインク組成物およびインクジェット記録用インク組成物に好ましく用いられるポリマー微粒子に関する。

【0002】<背景技術>インクジェット記録方法は、インクの小液滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。インクとしては、一般に各種の水溶性染料を水または水と有機溶剤との混合液に溶解させたものが使用されている。このような水溶性染料を含むインクにより形成された画像は耐水性や耐光性

に劣ることが一般的に指摘されている。

【0003】これに対して、顔料を水性媒体に分散させて得られるインクは耐水性および耐光性に優れる。しかしながら、着色剤である顔料の記録媒体表面への定着が充分でないと、画像を指で擦ると顔料で紙が汚れたり、またマーカーペンで印刷文字をマーキングした場合に画像部分が汚れるなど指触性および耐擦性において充分な印字が得られない。顔料の記録媒体への定着性を改善するために、インク組成物に樹脂を添加する方法が数多く提案されている。これらの樹脂は結着剤として顔料を強固に記録媒体上に固定する働きがあるものと考えられる。

【0004】樹脂を含んだインク組成物としては、例えば特公昭62-1426号公報に顔料と樹脂エマルジョンとを水に分散させたインクが、特開昭55-157668号公報には水不溶の樹脂エマルジョン分散液中に顔料を分散させることが、特開平1-217088号公報には特定の造膜温度を有するエマルジョンを使用することが、特開平3-60068号公報及び特開平4-18462号公報には同様に樹脂エマルジョンを用いたインクが開示されている。また、特開昭56-147859号公報や特開昭56-147860号公報、特公平4-5703号公報には高分子分散剤と水溶性有機溶剤とを用いた水性分散系顔料インクの提案がなされている。また、コア部とそれを取り囲むシェル部とからなるコア・シェル型の樹脂粒子をインクジェット記録用インクに用いる検討もなされている。

【0005】例えば、特開平3-299234号公報には、平均粒径0.1 $\mu$ m以下の(メタ)アクリル酸エステル類とビニルエステル類、スチレン類、オレフィン類の単独重合または共重合で得られたコアポリマーとフッ素ポリマーとからなるシェルポリマーで構成された2層構造を持つポリマー微粒子を用いた画像記録用インクが提案されている。また、特開平8-259869号公報には、水性インクセットの成分としてコアがスチレン・ジビニルベンゼンポリマー等の高架橋を有するポリマーで、シェルが表面変性可能な構造を有する有機微粒子を用いるという提案がなされている。

【0006】また、顔料を着色剤とするインクにより形成される画像は着色剤成分が記録媒体表面近くに残り易いため、水溶性染料を含むインクに比べると印刷濃度が得易いが、目詰まり等の問題のため着色剤の濃度に限界があるため、高い印刷濃度を得難いという課題がある。

【0007】

【発明の概要】本発明者は、今般、ポリマー微粒子が、屈折率の異なる2種以上のポリマーから構成される多層構造の皮膜形成能を有するポリマー微粒子をインク組成物に添加することによって、かかるインク組成物によって形成される画像の印刷濃度を向上させる手法を提案する。

【0008】すなわち、本発明は印刷画像の印刷濃度向上を実現できるインク組成物の提供をその目的としている。

【0009】より具体的には、本発明は印刷濃度の向上のみならず、耐擦過性、耐水性にも優れた画像を得ることのできるインク組成物の提供をその目的としている。

【0010】さらに、本発明はインクジェット記録方法に好ましく用いられるインク組成物の提供をその目的としている。

【0011】そして、本発明によるインク組成物は、顔料と、水と、水溶性有機溶媒、ポリマー微粒子とを少なくとも含んでなるインク組成物であって、該ポリマー微粒子が、屈折率の異なる2種以上のポリマーから構成される多層構造の皮膜形成能を有するポリマー微粒子からなるものである。

【0012】

【発明の具体的説明】1. インク組成物

本発明によるインク組成物はインク組成物を用いた記録方式に用いられる。インク組成物を用いた記録方式とは、例えば、インクジェット記録方式、ペン等による筆記具による記録方式、その他の各種の印字方式が挙げられる。特に本発明によるインク組成物は、インクジェット記録方式に好ましく用いられる。

【0013】本発明によるインク組成物は、基本的に、顔料と、水と、水溶性有機溶媒と、ポリマー微粒子とを含んでなる。そして、このポリマー微粒子は、屈折率の異なる2種以上のポリマーから構成される多層構造の皮膜形成能を有するものである。

【0014】2. ポリマー微粒子

本発明において用いられるポリマー微粒子は、屈折率の異なる2種以上のポリマーから構成される多層構造を有するものである。

【0015】本発明は、2種以上のポリマーがミクロ的に相分離を起こし多層構造を形成することによる構造の不均一性によって起こる散乱を利用するもので、多層構造を有するポリマー微粒子を構成するポリマーの屈折率差を大きくすることによって効率的に散乱を引き起こし、かかるポリマー微粒子を含有するインク組成物によって形成される画像の印刷濃度を高めるというものである。多層構造には、コア・シェル型、逆コア・シェル型、パワーフィード型、PL型、いいだこ型、IPN型、サンドイッチ型、ドングリ型、ダルマ型、多重耳たぶ型、金平糖型がある。

【0016】ここで、屈折率の異なる2種以上のポリマーから構成される多層構造を有するポリマー微粒子としては、コア部とそれを取り囲むシェル部とからなるコア・シェル型においてコア部を形成するポリマーとシェル部を形成するポリマーとが屈折率が異なるもの、屈折率の異なる2種以上のポリマーがミクロ相分離して海島構造を形成するミクロドメイン構造のもの、屈折率の異なる

る2種以上のポリマーが互いにもつれ合って構成されている相互貫通網目構造のもの、等が挙げられるが、多層構造を形成し効率的に散乱を起こすものであればこれらに限定されるものではない。

【0017】本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子を構成するポリマーのガラス転移点が30℃以下であるものが好ましい。このようなポリマーを用いることで本発明によるインク組成物は、常温においてより確実に皮膜を形成する。

【0018】本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子はポリマーエマルジョンの分散粒子としてインク組成物中に分散されてなるのが好ましい。すなわち、本発明によるインク組成物を調製するにあたりポリマー微粒子はポリマーエマルジョンの形態でインク組成物を構成する成分と混合されるのが好ましい。本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子がポリマーエマルジョンの分散粒子としてインク組成物中に分散されてなる場合、ポリマーエマルジョンの最低成膜温度が30℃以下であることが好ましい。ここで、最低成膜温度とは、ポリマーエマルジョンをアルミニウム等の金属板の上に薄く流延し、温度を上げていったときに透明な連続フィルムの形成される温度を言う。最低成膜温度以下の温度領域では白色粉末状になる。この境界の温度を最低成膜温度とする。

【0019】上記のようなポリマー微粒子を含むインク組成物によって印刷濃度の向上ならびに耐擦過性、耐水性にも優れた画像を得ることのできる機構は次のように考えられる。ただし、以下の理論はあくまで仮定であって、本発明は以下の理論に限定されるものではない。

【0020】インク組成物が記録媒体表面に付着すると、溶媒成分が記録媒体にしみ込むまたは蒸発し、顔料およびポリマー微粒子を定着させる。その際、顔料とポリマー微粒子が記録媒体表面に残り、かつポリマー微粒子が皮膜形成能を有することから、皮膜化し顔料を被覆する。かかるポリマー微粒子が本発明の屈折率の異なる2種以上のポリマーから構成される多層構造を有するポリマー微粒子であると、入射光はこのポリマー微粒子が皮膜化して形成された被覆層で効率的に散乱し損失するため入射する光量に対して反射する光量が少なくなり、特に顔料にカーボンブラックを用いた場合に印刷濃度の向上を実現する。さらにまた、強固に顔料を記録媒体表面に固着させるため、普通紙、再生紙、専用紙等の記録媒体の種類によらず良好な耐擦過性、耐水性を得ることができる。

【0021】本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子の粒径は1~200nmの範囲である。

【0022】また、本発明によるインク組成物中のポリマー微粒子の含有量はインク組成物の1~10重量%程度が好ましく、より好ましくは1~5重量%の範囲である。

【0023】また、本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は熱可塑性ポリマーを成分とするものであることが好ましい。また、ポリマー微粒子が皮膜形成能を有する限りにおいてはポリマーは架橋されていてもよい。熱可塑性ポリマーの例としては、(メタ)アクリル酸エステルを主成分としたアクリル系ポリマー、ポリエステル、ポリウレタン、ポリシロキサン、ポリアミド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0024】さらに詳しくは、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリスチレン、(メタ)アクリル酸エステル-スチレン共重合体、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリ(α-メチルスチレン)、スチレン-ブタジエン共重合体、(メタ)アクリル酸-スチレン共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-スチレン共重合体、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル-スチレン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-イタコン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体、スチレン-イタコン酸エステル共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、ポリシロキサン、ポリアミド等が挙げられるが、上記の条件を備えたものであれば特に限定されない。

【0025】本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は2種以上の熱可塑性ポリマーからなり、かつ、屈折率が異なるものである。一般的に屈折率の高いポリマーはベンゼン環または塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン基を分子構造中に含有することによって得ることができ、屈折率の低いポリマーはフッ素原子や珪素原子を含有することによって得ることができる。本発明においては、少なくとも屈折率の高い方のポリマーと屈折率の低い方のポリマーとの屈折率の差が0.01~0.5であることが好ましい。より好ましくは0.1~0.5である。

【0026】屈折率の高い方から低い方への順でポリマーの具体例を以下に挙げる。なお、括弧内は屈折率を示す。ポリメタクリル酸ペンタプロモフェニル(1.71)、ポリビニルカルバゾール(1.683)、ポリビニルナフタレン(1.6818)、ポリ(α-ナフチルメタクリレート)(1.6410)、ポリ(o-クロロスチレン)(1.6098)、ポリメタクリル酸ペンタクロロフェニル(1.608)、ポリ(p-プロモフェニルメタクリレート)(1.5964)、ポリスチレン(1.59~1.592)、ポリジアリルフタレート(1.572)、ポリメタクリル酸フェニル(1.5706)、ポリメタクリル酸ベンジル(1.5680)、ポリ(2-プロモエチルメタクリレート)(1.5426)、ポリ(2-クロロエチルメタクリレート)(1.517)、ポリメタクリル酸シクロヘキシル(1.5066)、ポリメタクリル酸メチル(1.4893)、ポ

リメタクリル酸トリフルオロエチレン(1.437)、シリコーンポリマー(1.37~1.41)、ポリテトラフルオロエチレン(1.35~1.38)ポリテトラフルオロエチレン-コーヘキサフルオロプロピレン(1.338)等が挙げられる。

【0027】本発明において用いられるポリマー微粒子を得るための好ましい方法の一つの例としては、コア部を形成するポリマーとそれを取り囲むシェル部のポリマーの屈折率の差が0.01~0.5の範囲となるように屈折率の異なる不飽和ビニル単量体を組み合わせて多段階の乳化重合によってコア・シェル型構造のポリマー微粒子を得る方法、また、2種以上のポリマーの屈折率の差を0.01~0.5の範囲となるように屈折率の異なる不飽和ビニル単量体を組み合わせてマイクロ相分離した海島構造を持つマイクロドメイン構造のポリマー微粒子を得る方法、また、2種以上のポリマーの屈折率の差を0.01~0.5の範囲となるように屈折率の異なるモノマーを組み合わせて屈折率の異なる2種以上のポリマーが互いにもつれ合って相互貫通網目構造を持つポリマー微粒子を得る方法等が挙げられる。

【0028】上記構造を持つ本発明において用いられるポリマー微粒子は、公知の乳化重合によって得ることができる。すなわち、不飽和ビニル単量体を重合触媒、および乳化剤を存在させた水中において乳化重合することによって得ることができる。

【0029】不飽和ビニル単量体としては、一般的に乳化重合で使用されるアクリル酸エステル単量体類、メタクリル酸エステル単量体類、芳香族ビニル単量体類、ビニルエステル単量体類、ビニルシアン化合物単量体類、ハロゲン化単量体類、オレフィン単量体類、ジエン単量体類が挙げられる。2種以上のポリマーの屈折率の差が0.01~0.5の範囲となるように屈折率の異なる不飽和ビニル単量体が選択される。

【0030】本発明の好ましい態様によれば、前記ポリマー微粒子は、カルボキシル基またはスルホン酸基、アミド基、アミノ基、水酸基のいずれかの官能基を有するものであることが好ましい。

【0031】また、屈折率の異なるモノマーを組み合わせて屈折率の異なる2種以上のポリマーが互いにもつれ合って相互貫通網目構造を持つポリマー微粒子は特開平3-45628号公報の方法を用いて製造することができる。

### 【0032】3. 顔料

本発明において用いられる顔料は、特別の制限なしに無機顔料、有機顔料を使用することができる。無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、ファーネスト法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ染料(アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料など

を含む)、多環式顔料(例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など)、染料キレート(例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど)、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

【0033】特に黒インクとして使用されるカーボンブラックとしては、三菱化学製のNo.2300, No.900, MCF88, No.33, No.40, No.45, No.52, MA7, MA8, MA100, No2200B 等が、コロンビア社製のRaven5750, Raven5250, Raven5000, Raven3500, Raven1255, Raven700 等が、キャボット社製のRegal 400R, Regal 330R, Rega 1660R, Moquil L, Monarch700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, Monarch 1400 等が、デグッサ社製のColor Black FW1, ColorBlack FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW200, ColorBlack S150, Color Black S160, Color Black S170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black4A, Special Black 4 等が使用できる。

【0034】イエローインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Yellow 1, C.I.Pigment Yellow 2, C.I.Pigment Yellow 3, C.I.Pigment Yellow 12, C.I.Pigment Yellow 13, C.I.Pigment Yellow 14C, C.I.Pigment Yellow 16, C.I.Pigment Yellow 17, C.I.Pigment Yellow 73, C.I.Pigment Yellow 74, C.I.Pigment Yellow 75, C.I.Pigment Yellow 83, C.I.Pigment Yellow 93, C.I.Pigment Yellow95, C.I.Pigment Yellow97, C.I.Pigment Yellow 98, C.I.Pigment Yellow114, C.I.Pigment Yellow128, C.I.Pigment Yellow129, C.I.Pigment Yellow151, C.I.Pigment Yellow154 等が挙げられる。

【0035】また、マゼンタインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Red 5, C.I.Pigment Red 7, C.I.Pigment Red 12, C.I.Pigment Red 48(Ca), C.I.Pigment Red 48(Mn), C.I.Pigment Red 57(Ca), C.I.Pigment Red 57:1, C.I.Pigment Red112, C.I.Pigment Red 123, C.I.Pigment Red 168, C.I.Pigment Red 184, C.I.Pigment Red 202 等が挙げられる。

【0036】シアンインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Blue 1, C.I.Pigment Blue 2, C.I.Pigment Blue 3, C.I.Pigment Blue 15:3, C.I.Pigment Blue 15:34, C.I.Pigment Blue 16, C.I.Pigment Blue 22, C.I.Pigment Blue 60, C.I.Vat Blue 4, C.I.Vat Blue 60 等が挙げられる。ただし、これらに限定されるものではない。

【0037】顔料の粒径は、10 $\mu$ m以下が好ましく、より好ましくは1 $\mu$ m以下が好ましく、さらに好ましくは0.1 $\mu$ m以下である。

【0038】本発明の好ましい態様によれば、これらの

顔料は、分散剤で水性媒体中に分散させて得られる顔料分散液としてインクに添加されるのが好ましい。顔料分散液を調製するのに用いられる分散剤としては、一般に顔料分散液を調製するのに用いられている分散剤、例えば高分子分散剤や界面活性剤を使用することができる。分散剤として用いられる界面活性剤としては、後記する各種のアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。なお、この顔料分散液に含まれる界面活性剤が後記するインク組成物の界面活性剤としても機能するであろうことは当業者に明かである。

【0039】高分子分散剤の好ましい例としては天然高分子が挙げられ、その具体例としては、にかわ、ゼラチン、ガゼイン、アルブミンなどのタンパク質類、アラビアゴム、トラガントゴムなどの天然ゴム類、サポニンなどのグルコシド類、アルギン酸及びアルギン酸プロピレングリコールエステル、アルギン酸トリエタノールアミン、アルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシセルロースなどのセルロース誘導体などが挙げられる。

【0040】さらに、高分子分散剤の好ましい例として合成高分子が挙げられ、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリルニトリル共重合体、アクリル酸カリウム-アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのスチレン-アクリル樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、及び酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体及びそれらの塩が挙げられる。

【0041】これらの中で、特に疎水性基を持つモノマーと親水性基を持つモノマーとの共重合体、及び疎水性基と親水性基を分子構造中に併せ持ったモノマーからなる重合体が好ましい。

【0042】また、本発明の別の好ましい態様に依れば、表面を酸化処理したカーボンブラックを用いることが好ましい。この態様においては、上記の分散剤を用いなくとも良い。酸化処理は公知の方法で行うことができる。酸化処理によって、カーボンブラックの表面にはカ

ルボニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、スルホン基等の親水性基を導入することができる。カーボンブラックは上記のものが用いられる。

【0043】本発明に用いられるインク組成物における顔料の含有量は、0.5～25重量%程度が好ましく、より好ましくは2～15重量%程度である。

【0044】4. 水、水溶性有機溶媒、および他の成分本発明によるインク組成物の溶媒は水および水溶性有機溶媒である。

【0045】本発明のインク組成物の好ましい態様によれば、水溶性有機溶媒として沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の利用が好ましい。沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の使用はインク組成物の保水と湿潤性をもたらす。この結果、インク組成物を長期間保管しても顔料の凝集や粘度の上昇がなく、優れた保存安定性を実現できる。さらに、開放状態（室温で空気に触れている状態）で放置しても流動性と再分散性を長時間維持するインク組成物が実現できる。さらに、印字中もしくは印字中断後の再起動時ノズルの目詰まりが生じることなく、高い吐出安定性が得られる。

【0046】本発明に用いられる沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の例としては、エチレングリコール（沸点：197℃；以下括弧内は沸点を示す）、プロピレングリコール（187℃）、ジエチレングリコール（245℃）、ペンタメチレングリコール（242℃）、トリメチレングリコール（214℃）、2-ブテン-1, 4-ジオール（235℃）、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール（243℃）、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール（197℃）、N-メチル-2-ピロリドン（202℃）、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（257～260℃）、2-ピロリドン（245℃）、グリセリン（290℃）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（243℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（190℃）、ジプロピレングリコール（232℃）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（249℃）、テトラエチレングリコール（327℃）、トリエチレングリコール（288℃）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（230℃）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（202℃）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（194℃）等が挙げられる。

【0047】本発明のより好ましい態様に依れば、高沸点水溶性有機溶媒として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ペンタメチレングリコール、トリメチレングリコール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、グリセリン、ジプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチ

ル-2-イミダゾリジノン、および2-ピロリドンから選択されるものを使用するのが好ましい。

【0048】さらにまた、水溶性有機溶媒として、低沸点有機溶媒を用いることもできる。その例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、n-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶媒は、記録液の乾燥時間を短くする効果がある。

【0049】これら水溶性有機溶媒の含有量は好ましくは10~40重量%程度であり、より好ましくは10~20重量%である。

【0050】本発明の好ましい態様によれば、本発明のインク組成物は、さらに界面活性剤を含有することができる。本発明に用いられる界面活性剤はアニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、両性界面活性剤からなる群から1種以上選択される。

【0051】界面活性剤の例としては、アニオン界面活性剤（例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など）、ノニオン界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど）及び、アセチレングリコール等が挙げられる。これらは単独使用または二種以上を併用することができる。

【0052】また、本発明の好ましい態様によれば、顔料と、水と、水溶性有機溶媒と、グリコールエーテルを含んでなるインク組成物が好ましい。

【0053】また、本発明の別の好ましい態様によれば、顔料と、水と、水溶性有機溶媒と、界面活性剤と、グリコールエーテルを含んでなるインク組成物が好ましい。

【0054】本発明に用いられるグリコールエーテルは、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、モノプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノベンチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノベンチルエーテル、トリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチレングリコールモノベンチルエーテル、プロピレングリコールモノエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールジエチレングリコールモノベンチルエーテル、プロ

ピレングリコールモノプロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノプロピレングリコールモノベンチルエーテル、エチレングリコールモノプロピレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールジプロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジプロピレングリコールモノベンチルエーテル、エチレングリコールジプロピレングリコールモノヘキシルエーテルから選ばれた1種以上であることが好ましい。

10 【0055】さらに、本発明の好ましい態様に依れば、本発明によるインク組成物は、三級アミン、水酸化アルカリ、またはアンモニアを含有してなるものが好ましい。

【0056】本発明によるインク組成物に添加することができる三級アミンは、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリイソプロペノールアミン、ブチルジエタノールアミン等が挙げられる。これらは、単独で使用しても併用しても構わない。これら三級アミンの本発明のインク組成物への添加量は、0.1~10重量%、より好ましくは、0.5~5重量%である。

【0057】本発明によるインク組成物に添加することができる水酸化アルカリは、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムであり、本発明のインク組成物への添加量は、0.01~5重量%であり、好ましくは0.05~3重量%である。

【0058】その他、必要に応じて、pH調整剤、防腐剤、防かび剤、りん系酸化防止剤等を添加しても良い。

30 【0059】5. インクの製造方法

本発明によるインク組成物は、前記成分を適当な方法で分散、混合することによって製造することができる。好ましくは、まず、顔料と高分子分散剤とイオン交換水を適当な分散機（例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ローミル、アジテータミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、ジェットミル、オングミルなど）で混合し、均一な顔料分散液を調製する。次いで、イオン交換水、水溶性有機溶媒、pH調整剤、防腐剤、防微剤、等を充分溶解し、前記のポリマー微粒子を分散粒子とするポリマーエマルジョンを徐々に滴下して常温で充分に攪拌してインク溶媒を調製する。このインク溶媒を適当な分散機で攪拌した状態のところに前記顔料分散液を徐々に滴下し充分攪拌する。充分に攪拌した後に、目詰まりの原因となる粗大粒子および異物を除去する為に濾過を行って目的のインク組成物を得る。

【0060】6. インクジェット記録方法

本発明によるインク組成物は、インクジェット記録方法に好ましく用いられる。さらに、本発明によるインク組成物は、複数のカラーインク組成物を用いたカラーイン



クジェット記録方法に好ましく用いられる。このカラーインクジェット記録方法を図面を用いて説明する。

【0061】図1のインクジェット記録装置は、インク組成物をタンクに収納し、インク組成物がインクチューブを介して記録ヘッドに供給される態様である。すなわち、記録ヘッド1とインクタンク2とがインクチューブ3で連通される。ここで、インクタンク2は内部が仕切られており、インク組成物、場合によって複数のカラーインク組成物の部屋が設けられてなる。

【0062】記録ヘッド1は、キャリッジ4に沿って、モーター5で駆動されるタイミングベルト6によって移動する。一方、記録ヘッド1と対面する位置に置かれる。なお、この態様においては、キャップ10が設けられてなる。キャップ10には吸引ポンプ11が連結され、いわゆるクリーニング操作を行う。吸引されたインク組成物はチューブ12を介して廃インクタンク13に留め置かれる。

【0063】記録ヘッド1のノズル面の拡大図を図2に示す。1cで示される部分がインク組成物のノズル面であって、ノズル22、23、24、25からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。

【0064】さらに、この図2に記載の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を図3を用いて説明する。記録ヘッド1は矢印A方向に移動する。その移動の間に、インク組成物を印字し、印字領域31を形成する。

【0065】さらに、インクジェット記録装置には、インク組成物の補充がインクタンクであるカートリッジを取り替えることで行われるものがある。また、このインクタンクは記録ヘッドと一体化されたものであってもよい。

【0066】このようなインクタンクを利用したインクジェット記録装置の好ましい例を図4に示す。図中で図1の装置と同一の部材については同一の参照番号を付した。図4の態様において、記録ヘッド1は、インクタンク2と一体化されてなる。印字方法には基本的に図1の装置と同様であってよい。そして、この態様において、記録ヘッド1とインクタンク2は、キャリッジ4上をとともに移動する。

【0067】

【実施例】以下に本発明を実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。また、以下の本発明のポリマー微粒子の製造方法は本発明に用いるポリマー微粒子の製造方法の一例を示したものであって、本発明の要旨を超えない限り以下の製造例に限定されるものではない。

【0068】＜ポリマー微粒子1の製造＞かかるポリマー微粒子はコア層とシェル層の屈折率の差が0.17

となるようにコア層とシェル層のモノマーを選択して製造する。以下にその方法を示す。

【0069】攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下漏斗を付けた1Lのフラスコに、蒸留水400ml、過硫酸カリウム0.15g、Emulgen913（Kao-Atlas社製）1.6gを仕込んで攪拌し、あらかじめ混合しておいたスチレン50g、n-ドデシルメルカプタン0.1g、LevenolWZ（Kao-Atlas社製）0.4gを加えて、窒素置換しながら75℃まで加熱する。その後、75℃で1時間重合する。

【0070】次いで、あらかじめ混合しておいたメタクリル酸トリデシル45gとメタクリル酸5gとn-ドデシルメルカプタン0.1gを過硫酸カリウム0.15gを溶解した蒸留水15gに混合した混合液を1.5時間かけて一定速度で滴下する。その後、75℃で5時間保持する。得られた乳濁液を常温まで冷却し、中和剤としてアンモニア水を添加してpHを調整する。さらに、0.4μmのフィルターで濾過し、ポリマー微粒子の濃度が30%となるように蒸留水で調整する。得られたポリマー微粒子のガラス転移点は12℃である。また、得られたポリマー微粒子を分散粒子とするポリマーエマルジョンの最低成膜温度が20℃近辺である。

【0071】＜ポリマー微粒子2の製造＞攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下漏斗を付けた1Lのフラスコに、蒸留水400ml、窒素雰囲気中で75℃まで加熱し、過硫酸カリウム0.15gを添加する。一方、スチレン35g、イソオクチルアクリレート25g、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート35g、メタクリル酸5g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.0gを混合攪拌して、これを前記反応容器中に滴下する。さらに、75℃で5時間反応させ、常温まで冷却し、中和剤としてアンモニア水を添加してpHを調整し、0.4μmのフィルターで濾過したのち、ポリマー微粒子の濃度が30%となるように蒸留水で調整する。得られたポリマー微粒子は屈折率の異なるミクロドメイン構造を有し、その屈折率差が0.19である。得られたポリマー微粒子のガラス転移点は5℃である。また、このポリマー微粒子を分散粒子とするポリマーエマルジョンの最低成膜温度は15℃近辺である。

【0072】＜ガラス転移点の測定＞前記ポリマーエマルジョンの水分を乾燥させて得られたフィルムを示差走査熱量測定装置（DSC）にて昇温速度10℃/minで測定する。

【0073】＜最低成膜温度の測定＞最低成膜温度測定装置をセットし、アルミニウム製の試料板上の温度勾配が平衡に達したところで、試料の前記ポリマーエマルジョンを薄く延ばして乾燥させる。乾燥終了後に試料板上を観察すると、最低成膜温度以上の温度領域では透明な連続フィルムが形成されるが、最低成膜温度以下の領域では白色粉末状となる。この境界の温度を最低成膜温度

として測定する。

【0074】以下に本発明のインク組成物の実施例と比較例を示す。

【0075】＜インク1＞カーボンブラック Color Black FW2（デグッサ社製）7重量部と高分子分散剤ポリスターS2-1020（スチレン-マレイン酸共重合体塩、日本油脂製）1.5重量部とイオン交換水20重量部をステンレス製の容器に取り、平均0.5mm径のガラスビーズとともにサンドミル中で5時間分散し、ガラスビーズを取り除きカーボンブラック分散液を調製する。次いで、グリセリン20重量部とジエチレングリコールモノブチルエーテル5重量部、トリエタノールアミン1重量部、イオン交換水35.5重量部を混合攪拌し、インク中のポリマー微粒子1の含有量が3重量部となるようにポリマー微粒子1を分散粒子とするポリマーエマルジョン（固形分濃度30%）を10重量部加えて室温で1時間攪拌する。攪拌状態で、これに上記のカーボンブラック分散液を徐々に滴下し、さらに1時間攪拌する。これを5μmのメンブランフィルターで濾過してインクジェット記録用インクを得た。

【0076】＜インク2＞カーボンブラックは、平均粒子径が80～130nmのカーボンブラックの表面を酸化処理によってカルボニル基、カルボキシル基およびヒドロキシル基を導入した表面処理顔料を用いる。

【0077】上記のカーボンブラック7重量部とイオン交換水20重量部をステンレス製の容器に取り、平均0.5mm径のガラスビーズとともにサンドミル中で5時間分散し、ガラスビーズを取り除きカーボンブラック分散液を調製する。次いで、グリセリン15重量部とジエチレングリコールモノブチルエーテル5重量部、界面活性剤としてサーフィノール465（Air Products and Chemicals Inc. 製）0.1重量%と、トリエタノールアミン0.9重量部、イオン交換水42重量部を混合攪拌し、インク中のポリマー微粒子1の含有量が3重量部となるようにポリマー微粒子1を分散粒子とするポリマーエマルジョン（固形分濃度30%）を10重量部加えて室温で1時間攪拌する。これに、攪拌状態で上記のカーボンブラック分散液を徐々に滴下し、さらに1時間攪拌する。これを5μmのメンブランフィルターで濾過してインクジェット記録用インクを得た。

【0078】＜インク3＞カーボンブラック Color Black FW2（デグッサ社製）7重量部と高分子分散剤ポリスターS2-1020（スチレン-マレイン酸共重合体塩、日本油脂製）1.5重量部とイオン交換水20重量部をステンレス製の容器に取り、平均0.5mm径のガラスビーズとともにサンドミル中で5時間分散し、ガラスビーズを取り除きカーボンブラック分散液を調製する。次いで、グリセリン20重量部とジエチレングリコールモノブチルエーテル5重量部、トリエタ

ノールアミン1重量部、イオン交換水35.5重量部を混合攪拌し、インク中のポリマー微粒子2の含有量が3重量部となるようにポリマー微粒子2を分散粒子とするポリマーエマルジョン（固形分濃度30%）を10重量部加えて室温で1時間攪拌する。これに、攪拌状態で上記のカーボンブラック分散液を徐々に滴下し、さらに1時間攪拌する。これを5μmのメンブランフィルターで濾過してインクジェット記録用インクを得た。

【0079】＜インク4（比較例）＞カーボンブラック No. 45（三菱化学製）7重量部と高分子分散剤ポリスターS2-1020（スチレン-マレイン酸共重合体塩、日本油脂製）1.5重量部とイオン交換水20重量部をステンレス製の容器に取り、平均0.5mm径のガラスビーズとともにサンドミル中で5時間分散し、ガラスビーズを取り除きカーボンブラック分散液を調製した。次いで、グリセリン15重量部とジエチレングリコールモノブチルエーテル5重量部、界面活性剤としてサーフィノール465（Air Products and Chemicals Inc. 製）0.1重量%と、トリエタノールアミン0.9重量部、イオン交換水50.5重量部を加えて室温で1時間攪拌した。これに、攪拌状態で上記のカーボンブラック分散液を徐々に滴下し、さらに1時間攪拌した。これを5μmのメンブランフィルターで濾過してインクジェット記録用インクを得た。

【0080】＜インク評価試験＞

＜評価1：印字濃度評価＞上記のインクを用いて、インクジェットプリンターMJ-700V2C（セイコーエプソン株式会社製）で、Xerox P紙（ゼロックス社製）にインクの吐出量0.07μg/dot、密度360dpiでインクジェット記録を行った。上記の方法で得た印刷物のベタ部分の濃度をマクベス反射濃度計TR927（マクベス社製）を用いて測定した。その結果は下記の表に示した通りであった。

【0081】＜評価2：耐擦過性試験＞上記のインクを用いて、インクジェットプリンターMJ-700V2C（セイコーエプソン株式会社製）で、以下の各紙に文字の印刷を行った。インクの吐出量は0.07μg/dot、密度は360dpiとした。

【0082】用いた印刷試験用紙を以下の通りである。

【0083】①Xerox P紙（ゼロックス株式会社製）

②Ricopy 6200紙（リコー株式会社製）

③Xerox 4024紙（ゼロックス株式会社製）

④Neenah Bond紙（キンバリークラーク社製）

⑤Xerox R紙（ゼロックス株式会社製・再生紙）

⑥やまゆり紙（本州製紙株式会社製・再生紙）

得られた印刷物を24時間自然乾燥させた後、ゼブラ社製イエロー水性蛍光ペン ZEBRA PEN2（商標）を用いて、印刷文字を筆圧4.9×10<sup>5</sup> N/m

10

20

30

40

50

2 で擦り、イエロー部の汚れの有無を目視で観察し、  
以下のように評価した。

2回擦っても全く汚れが生じない

: A

1回の擦りまでは汚れが生じないが、2回以上の擦りでは  
は汚れの発生する用紙がある

\*

: B

汚れの生じる用紙がある

: C

この評価結果は下記の表に示されるとおりであった。

【0084】

【表1】

	インク	評価1 印字濃度	評価2 耐擦過性
実施例1	インク1	1.32	A
実施例2	インク2	1.30	A
実施例3	インク3	1.30	A
比較例	インク4	1.20	C

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による方法を実施するインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクがそれぞれ独立してなり、インク組成物はインクチューブにより記録ヘッドに供給される。

20

【図2】記録ヘッドのノズル面の拡大図であり、1cが、インク組成物が吐出される複数のノズルが縦方向に並んで設けられてなるノズル面である。

【図3】図2の記録ヘッドを用いたインクジェット記録を説明する図である。図中で、31はインク組成物が印※

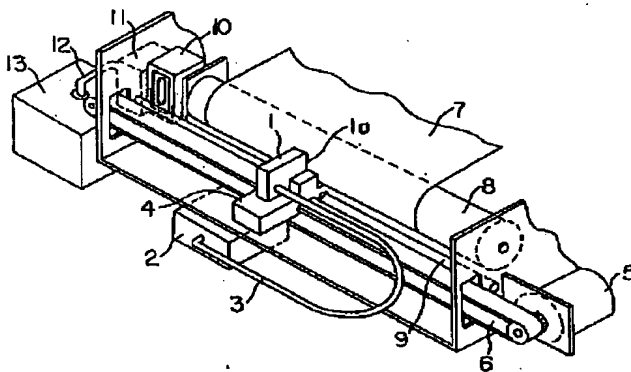
※字されたものである。

【図4】本発明による方法を実施するインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクが一体化されてなる。

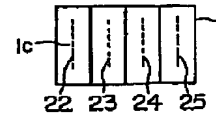
#### 【符号の説明】

- 1 記録ヘッド
- 2 インクタンク
- 3 インクチューブ
- 22, 23, 24, 25 インク吐出ノズル
- 31 印字領域

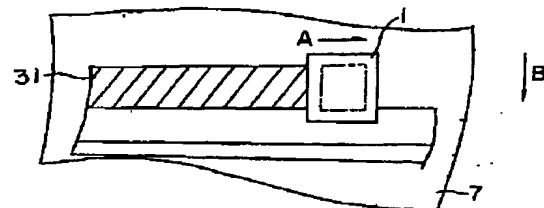
【図1】



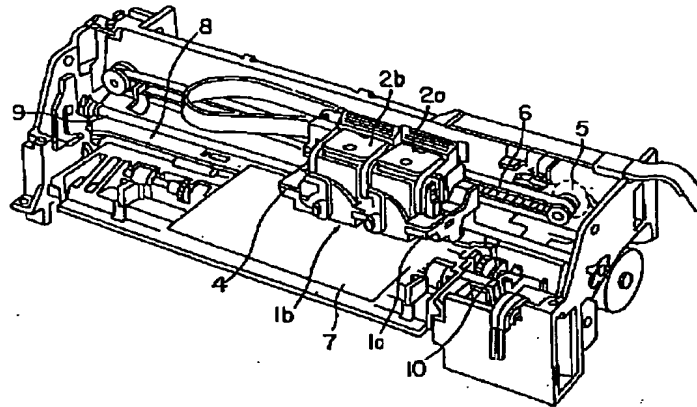
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 2C056 FC01  
2H086 BA53 BA55 BA59 BA60  
4J039 AD01 AD02 AD03 AD04 AD08  
AD09 AD10 AD12 AD13 AD14  
AD15 AE04 AE06 AE11 BA04  
BC13 BD04 BE01 CA06 EA21  
EA36 EA38 GA24